

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/024804 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08J 7/06, 7/00, C23C 16/16  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011249  
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 3 日 (03.09.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-264630 2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-  
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND  
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区  
霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀内 伸 (HO-  
RIUCHI, Shin) [JP/JP]; 〒135-0064 東京都江東区青

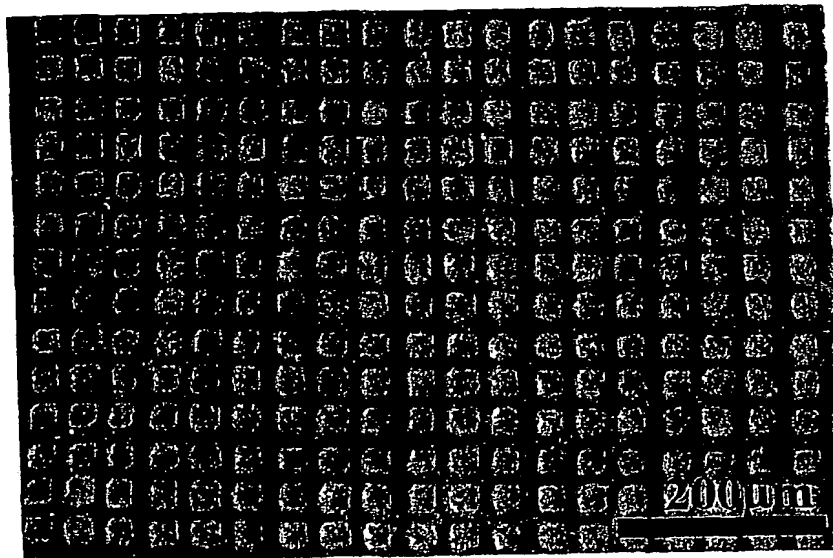
海 2-4 1-6 独立行政法人産業技術総合研究所内  
Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLY(METHYL METHACRYLATE)-METAL CLUSTER COMPOSITE

(54) 発明の名称: ポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a poly(methyl methacrylate)-metal cluster composite which comprises contacting a poly(methyl methacrylate) substrate having a portion irradiated with an ultraviolet ray with a vapor of a heavy metal compound, to thereby form heavy metal nano particles on the irradiated portion; a patterning material comprising a poly(methyl methacrylate)-metal cluster composite produced by the above method; and a method for patterning heavy metal nano particles using the above method.

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: ポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体を効率よく製造する方法及びこの方法で得られるポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体からなるパターニング材料ならびにそのパターニング方法を提供するもので、紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させて紫外線照射部に重金属ナノ粒子を形成させてポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体を得る。

## 明細書

## ポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、光学材料や電子材料等としての有用性が期待されるポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の新規な製造方法、さらに詳しくいえば、ポリメチルメタクリレートと重金属化合物とを原料として効率よくポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体を製造する方法及びこの方法で得られたパターンニング材料に関するものである。

## 背景技術

高分子化合物をマトリックスとし、この中に重金属を微細状態で分散した複合体、いわゆる高分子-金属クラスター複合体は、非線形光学特性や高弾性率特性を有し、あるいは安定に着色されるので、非線形光学材料、高弾性率材料、装飾用材料などとして注目されている。しかしながら、マトリックス材料中に、微細な重金属粒子を均一に分散させるには多くの困難が伴うため、これを克服するために種々の工夫が必要とされ、これまで幾つかの提案がなされているが、これらの方法は何れも行程が多岐に亘りその操作が煩雑であるといった問題点があった。

このような問題点を解決するために、本発明者らは、先に、「固体高分子化合物にそのガラス転移温度以上において、重金属化合物の蒸気を接触させて金属ク

ラスターが高分子全体に一様に均一に分散した高分子-金属クラスター複合体の製造方法」(特許第3062748号公報参照)及び「前記高分子として互いに非相溶でかつ重金属化合物に対する還元力に差がある2種類以上のポリマー鎖がそれぞれの末端で結合したブロックポリマーを用いた高分子-金属クラスター複体の製造方法」(特許第3309139号公報参照)を提案した。

一方、ポリメチルメタクリレートは、自己崩壊型フォトレジスト材料などの基板フィルム、光ファイバーなどとして極めて有用なものであり、特にその重金属クラスター複合体が効率よく形成できるのであれば、ナノリソグラフィ、フォトニック結晶、高密度記録媒体あるいは触媒などの機能、特性を発現させるための材料として幅広い用途が期待される。

しかし、ポリメチルメタクリレートは他の高分子化合物と異なり、重金属化合物に対する還元力が弱く、その金属クラスター複合体を得ることが極めて困難であった(ADVANCE MATERIALS 2000; 12, No. 20, 1506-1511)参照)。

本発明は、このような従来技術の実情に鑑みなされたものであって、ポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体を効率よく製造する方法及びこの方法で得られるポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体からなるパターニング材料ならびにそのパターニング方法を提供することを目的とする。

## 20 発明の開示

本発明者は、ポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法について種々研究を重ねた結果、ポリメチルメタクリレートは紫外線照射によりそ

の構造が変化し、重金属化合物に対する還元力が飛躍的に増大し、その紫外線照射部に重金属化合物を接触させると、ポリメチルメタクリレート内部に金属クラスターが形成されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

5     (1) 紫外線照射下で、ポリメチルメタクリレートと重金属化合物とを接触させることを特徴とするポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

      (2) 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させて紫外線照射部に重金属ナノ粒子を形成させることを特徴とする  
10   ポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

      (3) 重金属化合物がパラジウム、コバルト、銅のアセチルアセトナート錯体から選択されたものであることを特徴とする(1)または(2)に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

      (4) 非酸化性雰囲気中でポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸  
15   気を接触させることを特徴とする(2)に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

      (5) ポリメチルメタクリレート基板のガラス転移点以上の温度でポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させることを特徴とする(2)に  
記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

20   (6) 紫外線照射部が所定のパターンに形成されていることを特徴とする(2)~(5)のいずれかに記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

(7) 所定のパターンがマスクングにより形成されていることを特徴とする  
(6) に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

(8) (1) ~ (7) のいずれかに記載の方法で得られるポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体からなるパターンニング材料。

- 5 (9) 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板上に所定形状のマスクング部を形成し、ついで、重金属化合物の蒸気を接触させて、非マスクング部に金属ナノ粒子を形成させることを特徴とするポリメチルメタクリレート基板上に所定形状の金属ナノ粒子をパターンニングする方法。

#### 10 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得たパターンニング材料の光照射したフィルムに形成されたマイクロパターンニングの走査型電子顕微鏡写真である。

第2図は、実施例1で得たパターンニング材料の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

- 15 第3図は、実施例3で得たパターンニング材料の光照射したフィルムに形成されたマイクロパターンニングの透過型電子顕微鏡写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 本発明方法は、ポリメチルメタクリレートは紫外線照射によりその構造が変化  
20 し、重金属化合物に対する還元力が飛躍的に増大し、その紫外線照射部に重金属化合物を接触させると、ポリメチルメタクリレート内部に金属クラスターが形成されるという新規な知見によりなされたものである。

したがって、本発明で用いるポリメチルメタクリレートは重金属化合物との接触過程において少なくとも紫外線照射されていることが必要である。この紫外線照射は重金属化合物と接触させる過程で行ってもよいし、重金属化合物との接触前に予め紫外線照射をしておいてもよい。

- 5 紫外線の照射量、照射時間に特に制限はなく、また、フィルムの厚みに依存するが、通常、 $0.1 \sim 2 \text{ J/cm}^2$ である。

ポリメチルメタクリレートとしては、従来公知のものが全て使用できるが、分子量  $10,000 \sim 1,000,000$  のものが好ましく使用される。

- また、本発明においては、重金属化合物の蒸気がガラス状態の紫外線照射部を  
10 有するポリメチルメタクリレートに接触して、ポリメチルメタクリレート中に溶け込み、紫外線照射部にとけ込んだ重金属化合物がより早く還元されて金属クラスターが形成される。したがって、ポリメチルメタクリレートとしては、処理温度においてガラス状態にあるもの、好ましくは  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲のガラス転移温度を有するものを用いることが特に好ましい。

- 15 ポリメチルメタクリレートの形状は特に制限はなく、粒状、顆粒状、ペレット状、基板状（フィルム状、シート状）、成形部品、繊維などの何れの形状でもよいが、後記するパターニング材料としての応用を考慮するとフィルムやシート状の基板として利用し得る形状のものを選定することが望ましい。

- また、重金属化合物としては、処理条件下で、蒸気となる昇華性、揮発性の化合物又は錯化合物が用いられる。このようなものとしては、鉄、ルテニウム、オ  
20 スミウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金などの重金属化合物、例えばテトラカルボニル（ $\eta$ -アクリル酸メチル）鉄（0）（1

0<sup>-2</sup> mmHgで昇華)、トリカルボニル ( $\eta$ -1, 3-シクロヘキサジエン) 鉄  
(0) (bp 50~66°C/1 mmHg)、トリカルボニル (シクロブタジエン)  
鉄 (0) (47/3 mmHg)、( $\eta$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta$ -ホルミルシ  
クロペンタジエニル) 鉄 (II) (昇華 70°C/1 mmHg)、( $\eta$ -アリル) ト  
5 リカルボニルコバルト (bp 39°C/15 mmHg)、ノナカルボニル (メチリ  
ジン) 三コバルト (昇華 50°C/0.1 mmHg)、ジカルボニル (ペンタメチ  
ルシクロペンタジエニル) ロジウム (I) (昇華 80~85°C/10~20 mm  
Hg)、ペンタヒドリドビス (トリメチルホスフィン) イリジウム (V) (昇華  
50°C/1 mmHg)、( $\eta$ 3-アリル) ( $\eta$ -シクロペンタジエニル) ニッケル  
10 (II) (bp 50°C/0.45 mmHg)、トリス ( $\eta$ -シクロペンタジエニ  
ル) [ $\mu$ 3-(2, 2-ジメチルプロピリジン)] 三ニッケル (昇華 115~1  
20°C/1 mmHg)、 $\eta$ -シクロペンタジエニル ( $\eta$ -アリル) 白金 (昇華 2  
5°C/0.01 mmHg)、クロロ (trans-シクロオクテン) 金 (I) (bp  
115°C)、クロロ (シクロヘキセン) 金 (I) (bp 60°C) などがある。  
15 特に好ましいのは、アセチルアセトナート錯体、例えばビス (アセチルアセトナ  
ート) パラジウム (II) (昇華 160°C/0.1 mmHg)、ビス (アセチル  
アセトナート) コバルト (II) (昇華 170°C)、ビス (アセチルアセトナ  
ート) 銅 (II) (昇華 65~110°C/0.02 mmHg) である。

本発明方法においては、ポリメチルメタクリレート 100 重量部当り、重金属  
20 換算で重金属化合物 0.01~40 重量部、好ましくは 0.1~2 重量部を含有  
する複合体が得られる割合で、両者を接触させるのがよい。この際の雰囲気とし  
ては、非酸化性雰囲気、すなわち酸素分圧が 1 mmHg 以下の窒素、アルゴンの



ような不活性ガスの雰囲気を用いるのが有利である。この雰囲気は、減圧、常圧、加圧のいずれでもよい。

本発明方法における処理温度としては、原料として使用するポリメチルメタクリレートガラスのガラス転移温度以上を選ぶことが必要である。この温度よりも低いと、  
5 ポリメチルメタクリレートがガラス状態とならないため、重金属化合物の蒸気を溶け込ますことができない。

本発明方法における重金属化合物蒸気との接触時間は、処理温度に依存するが、通常10分ないし5時間の範囲内で選ばれる。この接触処理の後、白金又は銅の化合物を用いる場合は、クラスター形成を完結するために10分ないし50時間  
10 の後加熱を行うのが好ましく、この時間が長いほど得られる複合体中の金属クラスターの含有量が増加する。

つぎに、パターニング材料として有用なポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法について説明する。

この金属クラスター複合体は、紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させて紫外線照射部に重金属粒子を形成することにより得られる。  
15

紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板を得る方法は特に限定されず、①ポリメチルメタクリレート基板に予めマスクング部を形成し、ついで非マスクング部に紫外線を照射する方法、②予めポリメチルメタクリレート基板全体に紫外線を照射しておき、ついでその照射部に所定形状のマスクング部を形成する方法、③光ファイバーからの光やレーザービームをポリメチルメタクリレート基盤上において走査するなどの方法を選べばよい。この中で、①の方法が、大  
20

面積に効率よくパターニングがなされ、かつ、マスキング材料を再度使用することが可能である点からみて好ましい。

この紫外線照射部に重金属化合物を接触させる際の、重金属化合物の使用量、温度条件、処理時間などは上記で説明したものの中から適宜選定すればよい。

- 5 本発明のパターニング材料を用いて、ポリメチルメタクリレート基板上に所定のパターンを形成するには、たとえば、紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板上に所定形状のマスキング部を形成し、ついで、重金属化合物の蒸気を接触させて、該非マスキング部に金属ナノ粒子を形成させればよい。

- 本発明のポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体は、ナノリソグ  
10 ラフィ、フォトニック結晶、高密度記録媒体あるいは触媒などの機能、特性を表現させるためのパターニング材料として幅広い用途が期待される。

- たとえば、従来のUVリソグラフィ技術において、シリコン基板上にマイクロパターンを作成する場合、通常レジスト材料として光重合性モノマーを用い、光硬化後に未露光部を洗い流す工程が必要となるが、本発明の金属クラスター複  
15 合体はポリメチルメタクリレートフィルム中の耐エッチング性に優れた重金属ナノ粒子によってパターニングがなされ、従来の高分子レジストに比べその耐エッチング性が向上するため、従来のような未硬化部分を洗い流す行程を必要とせず、プラズマ処理により金属微粒子を含まない領域を除去することが可能であり、ドライプロセスにより簡単にシリコン基盤上に凹凸パターンを得ることが可能とな  
20 るので、耐久性に優れた、超高解像度フォトレジストとなり得る。

また、屈折率の異なる2種類以上の物質を光の波長と同等の周期で2次元周期的に配列させた材料は、特定の波長の光が伝搬されないフォトニックバンドを形

成するフォトニック結晶となり、光ファイバー、プリズム、光導波路などの素子になるが、本発明の金属クラスター複合体は高分子のみからなる相と金属を含む高分子相を交互に規則的に配列させることができるので、屈折率差が極めて大きいフォトニック結晶を得ることが可能となる。

- 5 更に、本発明で用いる、例えばコバルト、ニッケルなどの重金属微粒子は磁性を有するので、これらの粒子をポリメチルメタクリレートフィルム上に等間隔にマイクロレベルで規則的に配列させることにより高密度磁気記録材料を得ることができるとなる。

- 本発明で用いるパラジウムなどの重金属微粒子は触媒となり、それらのナノ粒子は表面積が極めて大きいため、触媒活性が高く、またこれらの微粒子を規則的に配列させた基板をCVD (chemical vapor deposition) に適用すれば、カーボンナノチューブなどの材料を基板上に2次元状に規則的に成長させることが可能となる。

#### 実施例

- 15 次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

#### (実施例1)

- 水銀ランプにより $1.9\text{ J/cm}^2$ の紫外線(250nm~350nmの波長を含む)を、 $5\mu\text{m}$ 四方の穴が多数空いた金属メッシュをマスクとして載せたポリメチルメタクリレート(PMMA)フィルムに照射し、マスクをはずした後、このフィルムとパラジウム(II)アセチルアセトナートをガラス管に入れ、窒素雰囲気下、 $180^\circ\text{C}$ のオイルバスに15分間入れた。パラジウム(II)アセチルアセトナートは昇華し、PMMAフィルム内部に拡散するが、紫外線の当たった部分が金属錯体を強く還元するため、

マスクとした金属メッシュのパターンに従い、金属ナノ粒子のパターンが得られた。走査型電子顕微鏡（SEM）の反射電子像によりこのフィルムを観察すると、金属の形成している部分は強く電子線を反射するため、明るいコントラストを与え、フォトマスクのパターンが正確に転写されていることが確認された（第 1 5 図）。

また、このフィルムから厚さ約100nmの厚さの断面を切り出し、透過型電子顕微鏡（TEM）により観察すると、光の照射された部分には直径約5nmのパラジウム粒子が多数分散し（第 2 図）、一方、光の当たらない部分からは、金属微粒子は観察されなかった。

#### 10 （実施例 2）

パラジウム(II)アセチルアセトナートをコバルト(II)アセチルアセトナートに代えた以外は、実施例 1 と同様な条件で、30分間このコバルト錯体蒸気とPMMAフィルムを窒素雰囲気下、180℃に置くと、パラジウムと同様にコバルト微粒子のマイクロパターンが得られた。光の照射されたPMMAには直径約10nmのコバルト微 15 粒子が多数分散していることをTEM観察により確認した。

#### （実施例 3）

パラジウム(II)アセチルアセトナートを銅(II)アセチルアセトナートに代えた以外は、実施例 1 と同様な条件で、30分間この銅錯体蒸気とPMMAフィルムを窒素雰囲気下、180℃に置くと、パラジウムと同様に銅微粒子のマイクロパターンが 20 得られた。光の照射されたPMMAには直径約 5 0 nmの銅微粒子が多数分散していることをTEM観察により確認した（第 3 図）。

#### （比較例 1）

紫外線照射をしない以外は実施例 1 と同様にして実験を行った。この場合は、ポリメチルメタクリレートの還元力は弱く、金属微粒子は形成されず、所望の金属クラスター複合体は得られなかった。

(比較例 2)

- 5 実施例 1 の水銀ランプに 350 nm 以下の波長をカットするフィルターを装着し、可視光を照射した以外は実施例 1 と同様にして実験を行った。

この場合、ポリメチルメタクリレートの還元力は変化しないため、PMMA 内部にはバジウム微粒子はほとんど形成されず、ポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体を得ることができなかった。またマイクロパターニングは不可能  
10 であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、従来困難とされていたポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体をフィルム状、シート状などの基体その他特定の形状の成形品として、  
15 て、簡単かつ効率よく製造することができる。

また、本発明のポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体は、ナノリソグラフィ、フォトニック結晶、高密度記録媒体あるいは触媒などの機能、特性を発現させるための材料として幅広い用途が期待される。

## 請求の範囲

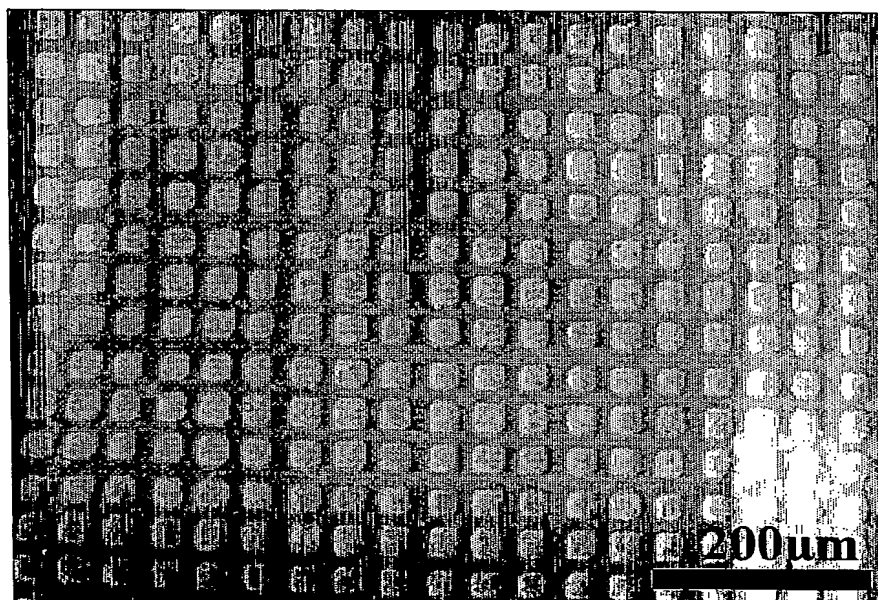
1. 紫外線照射下で、ポリメチルメタクリレートと重金属化合物とを接触させることを特徴とするポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。
2. 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させて紫外線照射部に重金属ナノ粒子を形成させることを特徴とするポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。
3. 重金属化合物がパラジウム、コバルト、銅のアセチルアセトナート錯体から選択されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。
4. 非酸化性雰囲気中でポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。
5. ポリメチルメタクリレート基板のガラス転移点以上の温度でポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。
6. 紫外線照射部が所定のパターンに形成されていることを特徴とする請求の範囲第2項～第5項のいずれかに記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。
7. 所定のパターンがマスキングにより形成されていることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

法。

8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の方法で得られるポリメチルメ  
タクリレート-金属クラスター複合体からなるパターンニング材料。

9. 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板上に所定形状のマスキ  
5 ング部を形成し、ついで、重金属化合物の蒸気を接触させて、非マスキング部に  
金属ナノ粒子を形成させることを特徴とするポリメチルメタクリレート基板上に  
所定形状の金属ナノ粒子をパターンニングする方法。

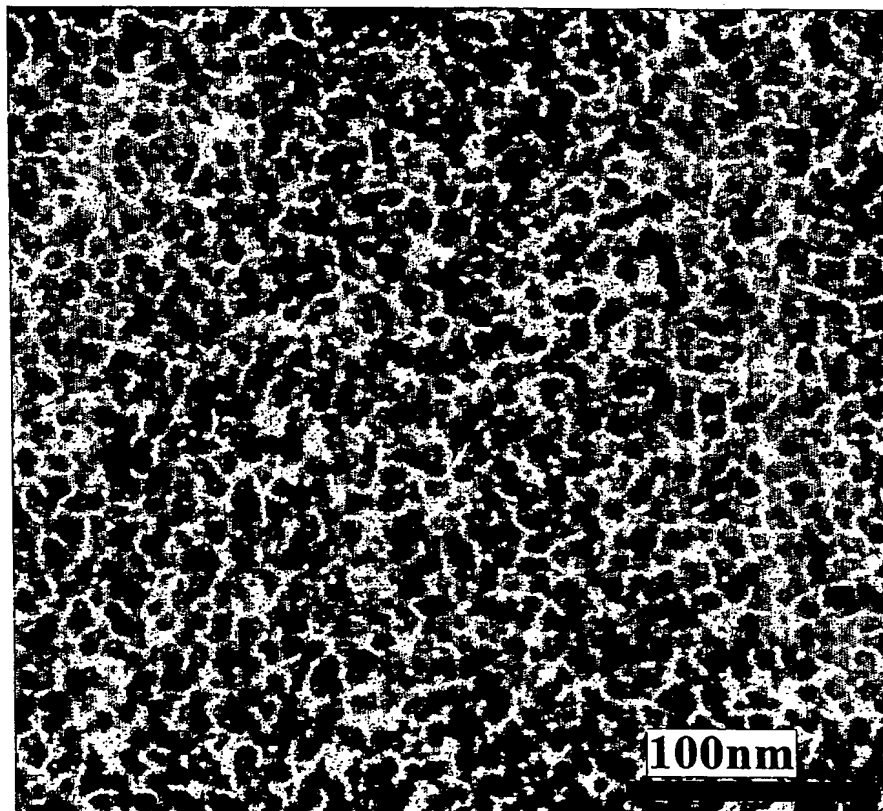
1 / 3



第1図

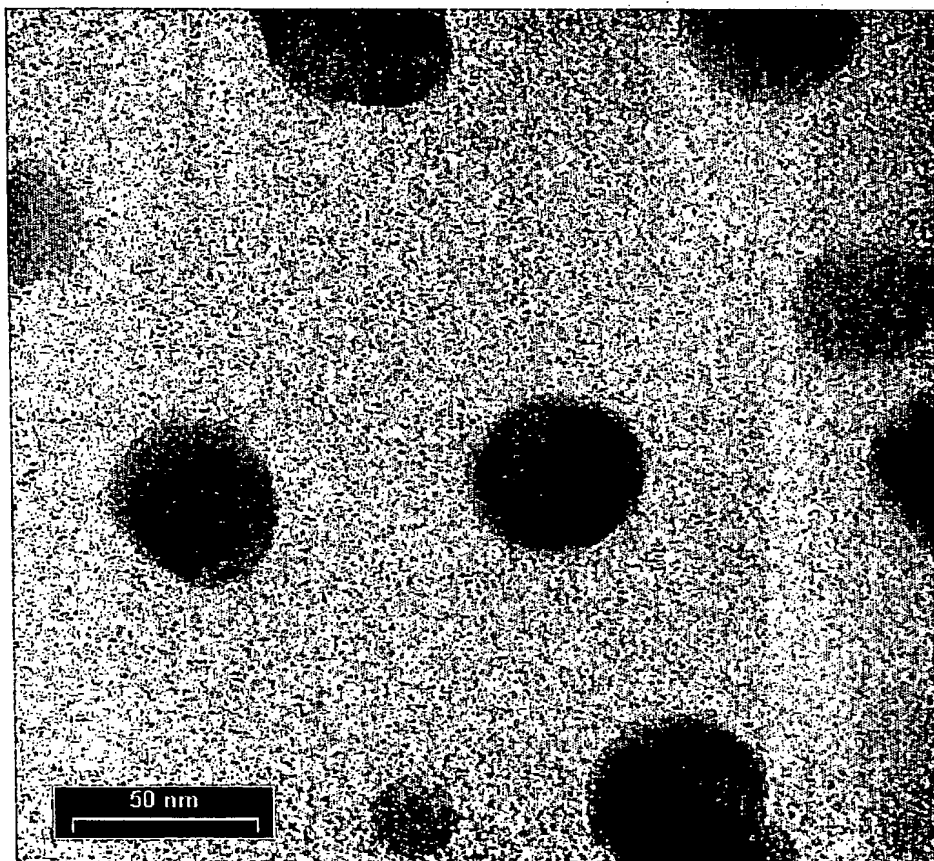


2 / 3



第2図

3 / 3



第3図

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11249

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J7/06, 7/00, C23C16/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J7/00-7/18, 3/00-3/28, C23C16/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-223731 A (Toru KUMAGAI), 15 December, 1984 (15.12.84), Claims; page 2, lower left column, line 8; lower right column, lines 6 to 10 (Family: none)	1, 2, 4, 8 5
Y	JP 8-102068 A (Kao Corp.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims; Par. No. [0012] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8
Y	JP 4-183847 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 30 June, 1992 (30.06.92), Claims; page 3, upper left column, lines 1 to 2; examples 1, 2 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search  
10 November, 2003 (10.11.03)

Date of mailing of the international search report  
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/11249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-34237 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 8
Y	JP 6-306579 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 8
Y	JP 3062748 B (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 12 May, 2000 (12.05.00), Claims & US 6284387 A & EP 1138717 A	5
A	JP 7-82410 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 March, 1995 (28.03.95), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 63-111167 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 16 May, 1988 (16.05.88), Claims (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08J7/06, 7/00, C23C16/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08J7/00-7/18, 3/00-3/28, C23C16/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 59-223731 A(熊谷享)1984. 12. 15 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第8行及び第2頁右下欄6-10行(ファミリーなし)	1, 2, 4, 8 5
Y	JP 8-102068 A(花王株式会社)1996. 04. 16 特許請求の範囲及び[0012](ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 8
Y	JP 4-183847 A(三菱重工業株式会社)1992. 06. 30 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第1-2行及び実施例1, 2(ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 11. 03

国際調査報告の発送日

2003. 11. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-34237 A(三菱レイヨン株式会社)1995. 02. 03 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1, 2, 4, 8
Y	JP 6-306579 A(三菱レイヨン株式会社)1994. 11. 01 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1, 2, 4, 8
Y	JP 3062748 B(工業技術院長)2000. 05. 12 特許請求の範囲&US 6284387 A&EP 1138717 A	5
A	JP 7-82410 A(工業技術院長)1995. 03. 28 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-9
A	JP 63-111167 A(日本板硝子株式会社)1988. 05. 16 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-9